

ACTIVE CARBON ELECTRODE

Patent number: JP63218159
Publication date: 1988-09-12
Inventor: OTSUKA KIYOTO; HAMADA TOSHIHIRO; SUGISHIMA HIROSHI; YASUSHIRO HIDEKI
Applicant: KURARAY CO
Classification:
- **International:** H01B1/04; H01M4/58; H01M4/96
- **European:** H01M4/96
Application number: JP19870052271 19870306
Priority number(s): JP19870052271 19870306

Report a data error here

Abstract of JP63218159

PURPOSE: To simultaneously attain high filling and high conductivity of an electrode by mixing active carbon to be obtained through crushing of active carbon fibers with carbon to be obtained through crushing of carbon fibers followed by molding it using a binder such as Teflon or the like.

CONSTITUTION: Active carbon to be obtained by crushing active carbon fibers is used. That is, an electrode is formed of a mixture of mainly active carbon having an aspect ratio of 3-100, a specific surface area of more than $100\text{m}^2/\text{g}$ and an average diameter of 1-30 μm , and of carbon powder obtained by crushing carbon fibers and having an aspect ratio of 3-100, a specific surface area less than $10\text{m}^2/\text{g}$, an average diameter of 1-30 μm and electric conductivity of more than 10 deg. (OMEGA.cm). Further, an amount of carbon powder to be mixed with the active carbon shall be about 1-20 wt. % to the active carbon. Mixing with more than this amount hardly improves the conductivity of the electrode. Thereby, improvement of filling density and high conductivity can be simultaneously attained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218159

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月12日

H 01 M 4/58
H 01 B 1/04
H 01 M 4/96

7239-5H
8222-5E
B-7623-5H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 活性炭電極

⑯ 特 願 昭62-52271

⑰ 出 願 昭62(1987)3月6日

⑱ 発 明 者 大 塚 清 人 岡山県倉敷市酒津青山2045番地の1 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 浜 田 敏 裕 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 杉 島 博 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 保 城 秀 樹 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

活性炭電極

2. 特許請求の範囲

1) 主としてアスペクト比3以上100以下であり、比表面積が100 m^2/g 以上、平均直径が1~30 μm である微粉末繊維状炭素粉とアスペクト比3以上100以下であり、比表面積が100 m^2/g 未満、平均直径が1~30 μm 、電気伝導度が $10^0(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上である微粉末繊維状炭素粉との混合物より成形されてなる電極。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は活性炭素繊維を粉砕して得られる活性炭を用いた電極に関する。

(従来の技術)

近年、比表面積の大きな活性炭素繊維を用いた電極の開発が積極的に行われている。これらの電極の用途としては燃料電池用電極(特開59-46782、特開58-100384)、電気二重層

キャパシタ用分極性電極(特開58-206116、特開59-4114)、二次電池用電極(特開59-157974、特開59-163765)、電気化学的表示装置用対向極(特開59-143130)等様々なものが提案されている。

100~3000 m^2/g のように大きな比表面積を有する活性炭素繊維は溶液との接触面積が大きいため各種の電極材として極めて有用である。例えば活性炭素繊維を分極性電極として用いた電気二重層キャパシタの場合、大きな比表面積のために多量のドーピングが可能であり、このため高エネルギーの出力を有するキャパシタの作製が可能であるという特徴を有する。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながらこのように有用な活性炭素繊維を用いた電極も充填密度が低くかつ電極の抵抗が大きいという欠点を有していた。このため各種の電池の容積が大きくなりかつ各種電池の内装抵抗が大きくなるという欠点があった。

活性炭素繊維からなる電極の充填密度の向上と

抵抗の低下は当該業者の間では強く要望されていたことであつた。例えば電極の導電性を上げる方法としては活性炭素繊維に導電性改良層を担持させる方法がすでに提案されている。また充填密度を上げる方法としては一般的な活性炭粉末をテフロン結着剤で固型化した電極がすでに報告されている(特開昭60-17871)。しかしながらこの方法を用いた場合においても電極の性能は十分なものではなかつた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記の目的に鑑みて広範に亘る検討を行つたところ、活性炭素繊維を粉砕して得られる活性炭に炭素繊維を粉砕して得られる炭素粉を混合しさらにテフロン等の結着剤を用いて結着することによつて得られる活性炭電極は、従来の活性炭電極の有する有用な特性を何ら失うことなく電極の高充填化と高導電化が同時に達成できることを見出した。

本発明で用いられる活性炭素繊維とは、吸着能に特に優れた炭素繊維であり、一般的には100

m^2/g 以上の比表面積を有するものである。好ましい比表面積は500 m^2/g 以上特に1400 m^2/g 以上のものを用いるのがよい。

該活性炭電極は電気二重層キャパシター等様々なものに用いることができるが特にリチウム二次電池用正極として用いるのがよい。またこの場合には特に、活性炭として I_p/I_0 が0.3以下の主として非晶性物質よりなる活性炭を用いるのがよい。ここで I_p とはX線回折強度曲線の(002)面の回折ピークの両側に接線を引き、その接線から上の部分の強度の最大値であり、 I_0 とは I_p を示す回折角2 θ における実測回折強度から空気の散乱強度を差し引いた残りのX線強度である。主として非晶性物質よりなる活性炭特に活性炭素繊維を正極に用いたリチウム二次電池は極めて優れた性能を有することがすでに本発明の出願人と同一の出願人により報告されている(特開昭61-238951)。しかしながらこの活性炭も単位重量あたりの性能は極めて優れたものであるが、単位体積あたりの性能は今だ十分なものではなく、活性炭電極の高

密度化と同時に活性炭電極の高導電化が強く要望されてきた。

本発明で用いられる活性炭素繊維の原料は合成有機高分子またはピッチよりなるものが挙げられる。該合成有機高分子にはポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル等のような飽合成高分子の他繊維素類導体等の半合成高分子を包含する。

本発明で用いられる活性炭素繊維の直径は特に限定されないが1 μm 以上50 μm 以下のものを用いるのが良好な性能の電極を得られるのでよい。

本発明において活性炭素繊維の微粉末状物を得る手段は特に限定されないが、ボールミルを用いて粉砕するのが均質な試料が得られるのでよい。ボールミルを用いて好ましくは数時間程度粉砕するのがよい。

本発明において粉砕した後の繊維のアスペクト比は3以上100以下が好ましく特に好ましくは5以上50以下のものを用いるのがよい。

本発明の電極を得る場合には導電材としての炭

素繊維を混入する必要があつた。活性炭素繊維の導電率は $10^0(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以下であるために、これにバインダーを加え固型化した場合にさらに電気伝導度が低下する。このため導電性向上のために他の導電材料を混合する必要があつた。このための導電材としては金属細線、炭素粉等様々なものが考えられるが、本発明者らの研究によれば導電材としては炭素繊維を粉砕して得られる炭素粉を用いるのが導電性の向上効果が極めて大きいのでよいことが認められた。例えば金属細線を用いた場合には、活性炭素繊維の粉砕物との比重が大きく違うために均一混合が極めて困難であつて金属細線どうしが固まつてしまうために導電性の向上効果はほとんど望めなかつた。電極の導電性の向上のために炭素粉を混合する方法は混合する炭素粉を電極重量の10%以上とかなり多量に混合しなければならず、かつ導電性の大幅な向上は期待できないために実際上はあまり良好な方法ではなかつた。

本発明で用いる炭素繊維は特に限定されないが、

導電性が高い材料であり、一般的には $10^0(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上、好ましくは $10^1(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上の電導度を有するものである。導電性が高いことから特にビツチ系の炭素繊維を用いるのがよい。ビツチ系の炭素繊維では電導度 $10^3(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 程度のものを容易に入手できる。これらの炭素繊維は活性炭繊維の場合と同様にボールミル等の手法によつて容易に粉体化することができた。用いる炭素繊維粉末の大きさ形状は特に限定はされないが、活性炭繊維と同程度のものを用いるのが配合が均一に行へかつ導電性の向上効果が大いのでよい。即ち、該炭素繊維粉末はアスペクト比3以上100以下、好ましくは5以上50以下、平均直径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、電気電導度は $10^0(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上、比表面積は $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。混合する炭素繊維粉末の量は特に限定はされないが、活性炭繊維粉末に対し通常 $1 \sim 20$ 重量部、特に好ましくは $4 \sim 8$ 重量部程度混合するのがよい。これ以上混合しても電極の導電性はほとんど向上しない。

本発明においては結着剤として各種の高分子樹

(C_6H_5)₃UBF₄、 NH_4HF_2 、 LiI 、 LiBr 等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

二次電池の電解液としての有機溶媒は有機非水溶媒であり、非プロトン性でかつ高誘電率のものが好ましい。具体例としてはプロピレンカーボネート、アープテトラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジクロロエタン等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。これらの有機溶媒は一種又は二種以上の混合溶媒として用いてもよい。

電解質の濃度は用いる負極又は正極の種類、電解質の種類及び有機溶媒の種類等によつて異なるので一概に規定することはできないが通常は $0.001 \sim 1.0 \text{ mol/l}$ の範囲である。

電解質あるいは溶媒中に存在する酸素や水分が電池の性能を低下させる場合があるため常法に従い、あらかじめ十分に精製しておくことが望ましい。

脂例えばポリエチレン、ポリプロピレン等を用いるが特にフロン結着剤(水性またはアルコール性デスパーション)を用いるのがよい。添加する結着剤の量は活性炭繊維粉末に対し好ましくは5重量部以上20重量部以下の量を混合するのがよい。

本発明の電極は高密度化高導電化が同時に達成されており各種電極、特に二次電池用正極として極めて有用である。以下、二次電池としての利用例を述べる。

本発明の電極を用いて作られる二次電池の電解質としては例えば金属の陽イオン、4級アンモニウムイオン、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン及びポリジニウムカチオン等の陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。ここで用いられる陰イオンとしては ClO_4^- 、 BF_4^- 、 BbF_4^- 、 BbCl_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_3^- 等を挙げることができる。特に好ましい陰イオンとしては ClO_4^- 又は BF_4^- である。具体的な補助電解質としては LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 NaBF_4 、 NaClO_4 、 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ 、 KBF_4 、

本発明の負極として用いられる金属は特に限定されないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期律表第3族および第4族の金属等が好ましく、例えば、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Y 、 La 、 Tl 、 Zr 、 Al 、 Pb 、 Bi 、 Hg 、 Ni 等を用いることができる。あるいは上記の金属の合金、例えば Li-Mg 合金、 Li-Al-Mg 合金、 Li-Hg 合金、 Li-Al 合金、 Li-Pb 合金等が挙げられる。また炭素繊維や活性炭繊維、ポリアセチレン、ポリフェニレン等の導電性高分子に上記金属を担持させたものを用いることもできる。

上記の金属および合金の中でも高電圧および電池の軽量化のうへで特にリチウム系の金属を用いるのがよい。リチウム系の金属を含むものとしては金属リチウムの他に金属リチウムを含む合金あるいは炭素に金属リチウムを担持させた材料を例示することができる。

本発明において、必要ならば例えばポリエチレン、ポリプロピレン、フロン等の合成樹脂製の多孔質膜や天然繊維を両極の間の隔膜として使用

してもよい。また電池は密閉式にして外界からの酸素や水分の侵入を防止するのがよい。

以上、二次電池の例を述べたが、同様な電解質を用い同様に本発明の活性炭電極を用いることによりキャパシターとしても利用できる。

〔実施例〕

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

合成例 1

〔活性炭繊維の合成〕

出発原料として平均重合度1700のPVA(ポリビニルアルコール)水溶液より湿式紡糸法により紡糸したPVA繊維(デニール1800d、フィラメント数1000f、強度10.5g/d、伸度7%)から得た織布を用いた。次に脱水・炭化剤として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の各50gを1000gの水に溶解し、この水溶液を60°に加温しその中に織布を5分間浸漬し、その後マングルで絞液し、105°で3分間乾燥させた。脱水剤の付着率は重量法で10%であつた。この脱水剤の付着した

織布を210°で30分間加熱する際に織布の1cm幅当り50gの低張力をかけることにより繊維の収縮率を制御し40%とした。さらに炭化条件である330°×10分間とその後400°×20分間の2段階で加熱する際にも織布の1cm幅当り30gの低張力をかけて繊維の収縮率を出発PVA繊維から見て60%とした。なおその時の重量減少率は55%であつた。以上の様に脱水・炭化を行つた黒色の炭素質繊維よりなる織布を焼成ガス中で950°で1時間30分間炭化を行うことにより活性炭繊維シートを得た。 N_2 ガスによるBET法の比表面積は2300 m^2/g であつた。この活性炭繊維のX線回折強度曲線を理学電機株式会社対称型X線回折装置Type RAD-rAを用いて測定した。測定条件は40kV 100mA、 UuKa 線($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)、スリット1/2、0.15mm、定速度1°/min、フルスケール800cpsにおいて透過法で測定した。2θが25°付近に存在する管の(002)面に基づくピークがほとんど消失しており、主として非晶性構造よりなる炭素繊維が生

成していることがわかつた($I_p/I_0 = 0.07$)。固体高分解能NMRにより内部のさらに微細な構造の検討を行つた。MAS GATE法により測定したデーターポイントは5K、サンプリングポイント1.5K、スキャン数10000回、の条件で測定を行つた1400PPM付近にピークを有する曲線が得られた事からフェニル基骨格を中心とする構造である事が確認された。表面反射赤外において0-15の吸収はまったく観察されずほぼ完全に炭素化している事が確認された。またこの活性炭繊維の見かけの比重は0.2であつた。

実施例 1

合成例1で得られた活性炭繊維をボールミルを用い24時間粉砕し粉末状活性炭繊維を得た。粒度分布は350メッシュ下が99.6%であつた。走査型電顕で観察を行つたところ活性炭繊維粉末は平均直径が約10 μm であつてアスペクト比は約1.5程度であつた。またこの粉末の比表面積は約2300 m^2/g であり電導度は約 $5 \times 10^{-1}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ であつた。

炭素繊維にはビッチ系炭素繊維(ユニオンカーバイド社製)であつて電導度は約 $10^2(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ のものを用いた。この炭素繊維をボールミルによつて上記の条件とまったく同一の条件において粉砕した。粒度分布は350メッシュ下が99.4%であつた。この炭素繊維粉末の平均直径は15 μm であり、アスペクト比は約20であつた。

このようにして得られた粉末状活性炭繊維および粉末状炭素繊維をテフロン結着剤をバインダーとして成形した。用いた粉末状活性炭繊維は80%、粉末状炭素繊維は5%、テフロン結着剤は14%を用いた(テフロン結着剤はテフロンの水性ディスパーションを使用したまた電極中に含まれるテフロン結着剤の重量は乾燥重量とした)。おのおのを混合した後に170°で圧縮成形を行い厚さ約1mmのシートを得た。このシートの電導度は $3 \times 10^1(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ であつた。また見かけの比重は0.6であつて大きく向上していた。

比較例 1

実施例 1 で得られた粉末状活性炭繊維を 86 名、テフロン結着剤を 14 名配合し実施例 1 と同様にして厚さ約 1mm のシートを得た。このシートの電導度は $6 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ であつて粉末状活性炭繊維を混入した場合と比較し大幅に低下していた。

比較例 2

実施例 1 で得られた粉末状活性炭繊維を 70 名、テフロン結着剤を 15 名、電導性カーボン粉（ケッチュンブラック 80；樹ライオン製）を 15 名配合し実施例 1 と同様に加圧成形を行つた。得られたシートの電導度は $8 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ であつて粉末状活性炭繊維を用いた場合と比較し大幅に低下していた。

比較例 3

ステンレス繊維（ナスロン；樹日本精練製）を 3mm の長さで切断し金属繊維を得た。実施例 1 で得られた粉末状活性炭繊維を 60 名、上記の金属繊維を 35 名、テフロン結着剤を 15 名加え混

用いてリチウム二次電池を作製し出力密度を求め、その結果を表 1 に示した。

表 1 リチウム二次電池の出力密度

試 料	電導度 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	出力密度 kw/kg
実施例 1	30	9
比較例 1	6×10^{-3}	0.11
" 2	8×10^{-1}	0.41
" 3	5	1.3

実施例は極めて優れた出力密度を示したがその他の出力密度は大きく低下していた。

実施例 2

市販の活性炭繊維（比表面積約 2500 m^2/g 、 $I_p/I_0 = 0.4$ ）をボールミルを用いて 24 時間粉碎し粉末状活性炭繊維を得た。粒度分布は 350 μm シツシユ下が 99.5 名であつた。定電圧電気で製造を行つたところ粉末状活性炭繊維は平均直径が約 15 μm であつてアスペクト比は約 10 であつた。これを用いて実施例 1 とまったく同様にして

合した。さらに加圧成形を行いシートを得た。得られたシートの電導度は $8 \times 10^0 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ であつて、粉末状活性炭繊維を混合した場合程大きな効果はなかつた。顕微鏡において観察したところ活性炭繊維と金属繊維とは相分離していた。

粉末状活性炭繊維よりなる電極の電導性を上げるためには粉末状活性炭繊維を混合することが最も効果があつた。

使用例 1

実施例 1 で得られた厚さ約 1mm のシートを直径 1cm の円盤状に打ち抜いた。これを正極に用い、負極に金属リチウムを用いた二次電池をアルゴン雰囲気化で作製した。正極と負極は厚さ 0.5mm のガラス繊維フィルタを介して両極に設置された。電解液にはプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを 1M/l の濃度で溶解させたものを用いた。正極側の集電用の電極としてはニッケルニキスバンドメタルを用いた。この二次電池の出力密度を開放電圧が 3V の場合において測定したところ 9 kw/kg であつた。また比較例で得られた試料を

電極を作製した。

比較例 4～6

実施例 2 で得られた粉末状活性炭繊維を用いた以外は比較例 1～3 とまったく同様にして電極を作製した。

使用例 2

実施例 2 および比較例 4、5、6 の電極を用い使用例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。おのおのの電極の電導度とそれを用いたリチウム二次電池の出力密度を表 2 に示した。

表 2 電導度および出力密度

	導電性材料	電極の電導度 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	出力密度 kw/kg
実施例 2	微粉活性炭繊維	35	4
比較例 4	なし	6×10^{-3}	0.08
" 5	電導性カーボン粉	1.2	0.21
" 6	金属繊維	3	0.61

実施例は極めて優れた出力密度を示したがその他の出力密度は大きく低下していた。

〔発明の効果〕

本発明の電極は充満密度の向上と高導電化を同時に達成できるために電気二重層キャパシタあるいはリチウム二次電池等の電極として工業的に極めて有用である。

特許出願人 株式会社 タラレ
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成6年(1994)4月15日

【公開番号】特開昭63-218159

【公開日】昭和63年(1988)9月12日

【年通号数】公開特許公報63-2182

【出願番号】特願昭62-52271

【国際特許分類第5版】

H01M 4/58 8520-4K

H01B 1/04 7244-5G

H01M 4/96 B 9351-4K

手続補正書

平成 6 年 6 月 2 日 送

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

特願昭62-52271号

2. 発明の名称

活性炭電極

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市番津1821番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 中村 尚夫

4. 代理人

倉敷市番津2845の1
株式会社 クラレ内
(0747) 弁理士 本多 肇
電話 倉敷 086(425)9335(直通)
(東京通称先)
株式会社クラレ特許部
電話 東京 03(3277)8181

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第18頁における表2を以下の通りに訂正する。

	導電性材料	電極の電導度 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	出力密度 kW/kg
実施例2	炭粉細炭素繊維	35	4
比較例4	なし	8×10^{-12}	0.08
" 5	電導性カーボン粉	1.2	0.21
" 6	金属細線	9	0.81